

⑫ 公開特許公報(A)

平3-33185

⑤ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)2月13日

C 09 K 11/08
 11/66
 11/68
 11/74
 H 01 J 61/46

F
 CPU 7043-4H
 CQC 7043-4H
 CPZ 7043-4H
 8943-5C

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑬ 発明の名称 蛍光体及びその製造方法

① 特 願 平1-169006

② 出 願 平1(1989)6月29日

⑦ 発 明 者 武 田 水 保 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社
 ⑦ 発 明 者 中 村 武 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社
 ⑦ 発 明 者 木 村 和 宏 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社
 ⑦ 出 願 人 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 ⑦ 代 理 人 弁理士 豊 栖 康 弘

⑬

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記の構成を有する蛍光体。

(a) 蛍光体は、電気抵抗が1000Ω以下の導電性物質で被覆されている。

(b) 蛍光体を被覆する導電性物質は、 $In_{(2-x-y)}Sn_xM_yO_z$ の一般式で表される。(c) 一般式において、xは、 $0 \leq x < 1$ の範囲にある。(d) 一般式において、yは、 $0 \leq y < 1$ の範囲にある。(e) 一般式において、x+yは、 $0 < x+y$ の範囲にある。(f) 一般式において、zは、 $0 < z \leq 5$ の範囲にある。

(g) 一般式において、Mは、Sb、Cd、Zn、W、Ti、Moのうち少なくとも一種を含んでいる。

(h) 蛍光体を被覆する導電性物質は、平均粒子径が0.01~2μで、付着量は、蛍光体に対し、0.1~20重量%に調整されている。

(2) 下記の工程で蛍光体を製造する方法。

(a) Inに加えて、Sn、Sb、Cd、Zn、W、Ti、Moの少なくとも何れかを含む溶液を、 $H_2C_2O_4$ 、コハク酸、尿素の少なくともいずれかに混合し、アルカリでpHを6.5~9.5の範囲に調整して共沈反応させる工程と、

(b) 共沈物を分離して、酸化または還元雰囲気中で、400~1300℃にて焼成する工程と、

(c) 焼成品を洗浄する工程と、

(d) 洗浄された焼成品を蛍光体の表面に付着する工程とからなる。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、電子線で励起される蛍光体とその製

造方法に関する。特に、本発明は、陰極線管、表示管等に用いられる蛍光体とその製造方法に関する。

【従来の技術ならびにその課題】

電子線で励起されて発光する蛍光体には、導電性が要求される。導電性の少ない蛍光体は、励起される電子線のマイナスの電荷を速やかにアースに逃がすことができない。このため、蛍光膜にマイナス電荷が蓄積される。マイナスの電荷が蓄積された蛍光膜は、マイナス電荷の電子線を反発する。すなわち、電子線が効果的に蛍光膜を励起できず、発光輝度が低下する。

特に、住宅の玄関や、電話機に使われはじめた小型の陰極線管、あるいは、車、オーディオ、ビデオ等に数多く使われている表示管にはこの現象で輝度が低下し易い。蛍光膜を励起する電子線の加速電圧が低いことが理由である。加速電圧の低い電子線はエネルギーが低く、マイナスの電荷で蛍光膜から反発され易い。

蛍光表示管は、線状、針状、面状のフィラメン

0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ から 0.2~5.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ へと高圧化、高電流化し、蛍光体に対しても厳しい条件となってきた。

蛍光体は半導体のものもあるが、ほとんどが絶縁体であり、これらが高電流のもとで性能を発揮する為には、蛍光体結晶表面にマイナスの電子が貯らなめよう、導電性を付与することが必要となってくる。

導電性に優れた蛍光体としては ZnO/Zn 自己付活蛍光体が良く知られている。しかしながら、この蛍光体は、色調が青白色で、カラー陰極線管用の緑色成分として好ましい発光色にできない。好ましい、緑、青、赤色発光の蛍光体として下記のものを使用されている。

① 緑色発光蛍光体として、

ZnS/Cu , Al 、

ZnS/Cu , Au , Al 、

② 青色発光蛍光体として、

ZnS/Ag , Al 、

ZnS/Ag , Cd 、

トから放出される数V~数十Vの低速電子線で蛍光体を励起して発光させている。小型の陰極線管は、数百V~数千Vの中速電子線で蛍光体を励起している。これらの用途に使用される蛍光体は、通常のカラーブラウン管に比較すると、加速電圧が著しく低い電子線で励起される。

したがって、これ等の用途に使用される蛍光体には、特に導電性が大切である。なぜなら、低電圧駆動の電子線で励起されるので、10KV以上の高速電子線で励起される通常のカラーブラウン管に比較して、電流密度を高くして、蛍光体を明るく発光させるからである。マイナスの電荷を持った電子線で、蛍光体層を連続して励起するので、導電性が良くない蛍光体層には、マイナスの電荷が溜って電子線を反発して発光しなくなることが理由である。

また、民生用カラーテレビはますます大型化の傾向となり、現在25~37インチが主流となっており、それにつれ電圧、電流等の駆動条件も25~27KVから31~35KVへ、0.05~

③ 赤色発光蛍光体として、

$(\text{Zn} \cdot \text{Cd})\text{S}/\text{Ag}$, Cd 、

$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Eu}$ 、

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}/\text{Eu}$ 等が使用されている。

これらの蛍光体は、導電性が低い欠点がある。このため、電流密度が高く、低電圧加速の電子線では、充分高い輝度で発光できない。

これ等の蛍光体に導電性を改善するために、蛍光体に酸化インジウム (In_2O_3) を混合する方法が開発されている(特公昭52-23911号公報、特公昭52-23913号公報、特公昭52-23916号公報)。しかしながら、蛍光体に酸化インジウムを混合することによって、十分に導電性を与えることができない。

この発明は、これ等従来の欠点を解決することを目的に開発されたもので、この発明の重要な目的は、蛍光体の導電性を改善して、発光輝度を高くできる蛍光体を提供するにある。

【従来の課題を解決する為の手段】

本発明者等は、蛍光体の導電性を改善すること

を目的に、膨大な実験と、あらゆる方向からの思考錯誤を繰り返した結果、従来から使用されていた酸化インジウムと比較して、電気抵抗を著しく低下できる極めて導電性に優れた蛍光体被覆物質の開発に成功した。また、この導電性物質で蛍光体を被覆すると、蛍光体の導電性が改善され、輝度が著しく高くなった。

蛍光体の表面を被覆する導電性物質は、電気抵抗を1000Ω以下とするもので、

$In_{(2-x-y)}Sn_xM_yO_z$ の一般式で示されるものである。

- (a) 一般式において、 x は、 $0 \leq x < 1$ の範囲にある。
- (b) 一般式において、 y は、 $0 \leq y < 1$ の範囲にある。
- (c) 一般式において、 $x+y$ は、 $0 < x+y$ の範囲にある。
- (d) 一般式において、 z は、 $0 < z \leq 5$ の範囲にある。
- (e) 一般式において、 M は、 Sb 、 Cd 、

性物質を独得のものとすることを特徴としている。したがって、この発明の導電性物質を付着する蛍光体を特定するものではない。導電性物質を付着する蛍光体には、カラー用蛍光体、モノクロ用蛍光体等、すべての電子線励起蛍光体に適用できる。

例えば、

① ZnS 、 $(Zn, Cd)S$ 、 CdS 、 $ZnS \cdot Se$ 、 $(Zn \cdot Cd)S \cdot Se$ 、 CdS 、 Se を母体とし、 Ag 、 Cu 、 Au 、 Zn のうち少なくとも一種を付活剤とし、 Cd 、 Br 、 F 、 I 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Pb 、 As 、 Bi 、 Eu 、 Sn のうち少なくとも一種を共付活剤とする硫化物系蛍光体、

② ZnO/Zn 、 Y_2O_3/Eu 、 ZnO_2/Eu 等の酸化物系蛍光体、

③ $LaPO_4/Ce$ 、 Tb 、 $(Zn \cdot Ca)_3(PO_4)_2Mn$ 、 $Cd_3Cd(PO_4)_3/Mn$ 等の磷酸塩蛍光体、

④ Y_2SiO_5/Tb 、 Y_2SiO_5/Ce 、 $ZnSiO_4/Mn$ 、 $CaSiO_3/Mn$ 等の珪酸塩

Zn 、 W 、 Ti 、 Mo のうち少なくとも一種を含んでいる。

一般式において、 z を上述の範囲に特定するのは、導電性と体色とを最適とするからである。

導電性物質の付着量は、平均粒子径は0.01~2μで蛍光体に対し、0.1~20重量%の範囲に調整される。

また、この導電性物質で被覆された蛍光体は、下記の工程で製造される。

- ① In に加えて、 Sn 、 Sb 、 Cd 、 Zn 、 W 、 Ti 、 Mo の少なくとも何れかを含有溶液を、 $H_2C_2O_4$ 、コハク酸、尿素の少なくともいずれかに混合し、アルカリでpHを6.5~9.5の範囲に調整して共沈反応させる工程、
- ② 共沈物を分離して、酸化または還元雰囲気で、400~1300℃にて焼成する工程、
- ③ 焼成品を洗浄する工程と、
- ④ 洗浄された焼成品を蛍光体の表面に付着する工程、

ところで、この発明は、蛍光体の付着する導電

蛍光体、

⑤ $Y_3Al_2O_5/Tb$ 、 $Y_3Al_2O_5/Ce$ 等のアルミン酸塩系蛍光体、

⑥ Y_2O_3/Eu 、 Gd_2O_2S/Tb 、 Y_2O_2S/Tb 等の酸硫化物系蛍光体等を使用できる。

【作用効果】

導電性物質で被覆されたこの発明の蛍光体は、輝度を著しく高くできる。これは、低抵抗の導電体によって、電子線のマイナス電荷を速やかにアースに放電できることが理由である。

蛍光体の表面を被覆する導電性物質は、従来の蛍光体に導電性物質として使用されていたものと比較して、電気抵抗が著しく低くなる。

ちなみに、 In_2O_3 (1モル)と、 $SnO_2 \cdot 2$ モルとを混合した従来の導電性物質の電気抵抗は、 $4.30 \times 10^5 \Omega$ であったが、この発明の実施例で得た導電性物質は、電気抵抗が374~540Ωと、従来品の約1万分の1に激減した。

導電性物質の電気抵抗は、第1図に示す電気抵抗測定回路で測定した。この測定回路において、

導電性物質は、第2図に示す電極間に充填した。
図に示す電極は、ガラス板3の表面にアルミニウム蒸着膜2を作り、蒸着膜で相対向する電極1とした。電極1の間隔 d は0.5mmとし、電極1の相対向する長さ l は5mm、電極の厚さは0.3 μ とした。

電極1の間とその上面とに、

- ① 導電性物質と
- ② キシレンと
- ③ エチルセルロースと

の混合物を、電極間の厚さ1 μ 、電極表面の厚さ0.7 μ に塗布して、電極間の電気抵抗を測定した。

ただし、キシレンとエチルセルロースとの混合率は、キシレン100gに対し、エチルセルロース26.3gとした。また、キシレンおよびエチルセルロースの混合物に対する導電性物質の混合率は同容積とした。

導電性物質の電気抵抗は、下記の状態に測定した。

以下、この発明の実施例を図面に基づいて説明する。

(実施例1)

下記の工程で、表面が導電性物質で被覆された蛍光体を製造する。

① $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ の含有量が23.10重量%である溶液600.95gと、 SnCl_4 の含有量が11.74重量%である溶液128.7gとに水を加えて全体を3Lとし、これを80℃に加温する。

② 一方、315gの $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を80℃の温水に溶解し、これに NH_4OH を混合して、pHを8.5に調整する。

③ ①で得られた溶液を攪拌しながら、②で得られた液体を、①の溶液にゆっくりと滴下する。このとき、同時に、 NH_4OH も滴下して、pHを8.5に維持する。この工程に要する時間を10分とし、この間に反応を終了させる。

④ ③の工程に続いて10分間攪拌を続けた後、反応物質を沈降させる。

- ① 導電性物質を第2図の電極間に充填する。
- ② 電極を第1図の抵抗測定回路に接続する。
- ③ 導電性物質が充填された電極と、1k Ω の抵抗とを直列に接続する。
- ④ 電極と抵抗(r)とが直列に連結されたものに、電源を接続する。
- ⑤ 電極両端の電圧(V_2)と、抵抗両端の電圧(V_1)とを測定する。
- ⑦ 導電性物質の抵抗 R は、下記の式で計算できる。

$$R = r \times V_2 / V_1$$

以上の状態で測定される導電性物質の電気抵抗は、電極間隔と、電極の長さで変化する。従って、この明細書において、「導電性物質の電気抵抗」とは前述の測定条件で測定した抵抗値に特定する。

この発明の導電性物質で被覆した ZnS/Ag 、 Al_2O_3 蛍光体は、導電性物質の付着量を18重量%として、従来の混合品を同量混合したものに比し、輝度が20%も高くなった。

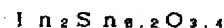
【好ましい実施例】

⑤ 得られた液体の上澄液を捨て、共沈物を分離、水洗、乾燥する。

⑥ 乾燥された共沈物質を、石英ルツボに詰め、空气中、900℃で、2時間焼成する。

⑦ 焼成物を水洗し、300メッシュのフルイを通過させて導電性物質を得る。

この工程で得られた導電性物質は、平均粒径は0.5 μ で、下記の一般式で表わされるものであった。



得られた導電性物質を第2図の電極間に充填し、電極間の電気抵抗を、第1図の回路の「粉体電気抵抗測定回路」で測定したところ、電気抵抗は374 Ω であった。

従来、蛍光体の導電性物質として使用されていた、酸化インジウムと酸化錫とを同じ比で混合した酸化物の電気抵抗は、 $4.30 \times 10^6 \Omega$ であった。

⑧ 得られた導電性物質を、 ZnS/Ag 、 Ca_2O_3 蛍光体に対し、8重量%混合して蛍光体表面に

付着した。

この工程で得られた蛍光体は、従来の蛍光体に比較して輝度が20%も高くなった。蛍光体の輝度は、ディマンタブル装置で測定した。

比較のために試作した従来の蛍光体は、導電性物質に、酸化インジウムと、酸化錫とを実施例と同一の比率で混合した酸化物を使用し、これを、 ZnS/Ag 、 Cd 蛍光体に対し、15重量%付着したものを使用した。

(実施例2)

下記の工程で、表面が導電性物質で被覆された蛍光体を製造する。

① $In(NO_3)_3$ の含有量が23.10重量%である溶液600.95gと、 $SnCl_4$ の含有量が11.74重量%である溶液64.3gと、 $Cd(NO_3)_2$ の含有量が11.55重量%である溶液65.8gとに水を加えて全体を3ℓとし、これを80℃に加温する。

② 一方、315gの $H_2C_2O_4$ を80℃の温水に溶解し、これに NH_4OH を混合して、pHを8.

電気抵抗は540Ωであった。

従来、蛍光体の導電性物質として使用されていた、酸化インジウムと酸化錫と酸化カドミウムとを同じモル比で混合した酸化物の電気抵抗は、 $3.50 \times 10^6 \Omega$ であった。

③ 得られた導電性物質を、 $(Zn \cdot Cd)S/Au$ 、 $A\ell$ 蛍光体に対し、7重量%混合して蛍光体表面に付着した。

$(Zn \cdot Cd)S/Au$ 、 $A\ell$ 蛍光体に対し18重量%混合したものの輝度は従来品より22%輝度が高かった。

この工程で得られた蛍光体は、従来の蛍光体に比較して輝度が22%も高くなった。比較のために試作した従来の蛍光体は、導電性物質に、酸化インジウムと酸化錫と酸化カドミウムとを実施例2と同一の比率で混合した酸化物を使用し、これを、 $(Zn \cdot Cd)S/Au$ 、 $A\ell$ 蛍光体に対し、18重量%付着したものを使用した。

(実施例3)

下記の工程で、表面が導電性物質で被覆された

0に調整する。

③ ①で得られた溶液を攪拌しながら、②の液体を①の溶液にゆっくりと滴下する。このとき、同時に、 NH_4OH も滴下して、pHを8に維持する。この工程に要する時間を10分とし、この間に反応を終了させる。

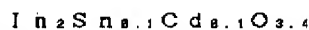
④ ③の工程に続いて10分間攪拌を続けた後、反応物質を沈降させる。

⑤ 得られた液体の上澄液を捨て、共沈物を分離、水洗、乾燥する。

⑥ 乾燥された共沈物質を、石英ルツボに詰め、空气中、800℃で、2時間焼成する。

⑦ 焼成物を水洗し、300メッシュのフルイを通過させて導電性物質を得る。

この工程で得られた導電性物質は、平均粒径は0.3μで、下記の一般式で表わされるものであった。



得られた導電性物質の電気抵抗を、第1図の回路の「粉体電気抵抗測定装置」で測定したところ、

蛍光体を製造する。

① $In(NO_3)_3$ の含有量が23.10重量%である溶液600.95gと、 $SnCl_4$ の含有量が11.74重量%である溶液64.3gと、13.30w/w% $ZnCl_2$ 含有量が13.30重量%である溶液51.6gとに水を加え、全体で3ℓとし、これを80℃に加温する。

② 一方、コハク酸400gを80℃の温水に溶解し、これに NH_4OH を添加して、pHを7.5に調整する。

③ ①で得られた溶液を攪拌しながら、②で得られた液体を、①にゆっくりと滴下する。この時、同時に、 NH_4OH も滴下し、pHを7.5に維持する。この工程に要する時間を10分とし、この間に反応を終了させる。

④ ③の工程に続いて10分間攪拌を続けた後、反応物質を沈降させる。

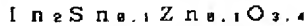
⑤ 得られた液体の上澄液を捨て、共沈物を分離、水洗、乾燥する。

⑥ 乾燥された共沈物質を、石英ルツボに詰め、

H_2 (2%) + N_2 (98%) の還元雰囲気、
1100℃2時間焼成する。

⑦ 焼成物を水洗し、300メッシュのフルイ
を通過させて導電性物質を得る。

この工程で得られた導電性物質は、平均粒径は
0.6μで、下記の一式で表わされるものであ
った。



得られた導電性物質の電気抵抗を、第1図の回
路の「粉体電気抵抗測定装置」で測定したところ、
電気抵抗は430Ωであった。

従来、蛍光体の導電性物質として使用されてい
た、酸化インジウムと酸化錫と酸化亜鉛とを同じ
モル比で混合した酸化物の電気抵抗は、 $4.10 \times 10^6 \Omega$ であった。

⑧ 得られた導電性物質を、 Y_2O_3S 蛍光体
に対し、6重量%混合して蛍光体表面に付着した。

この工程で得られた蛍光体は、従来品に比較し
て、輝度が18%も高かった。

比較のために試作した従来の蛍光体は、導電性

3……ガラス板。

物質に、酸化インジウムと酸化錫と酸化亜鉛とを
実施例3と同一の比率で混合した酸化物を使用し、
これを、 Y_2O_3S 蛍光体に対し、16重量%付着
したものを使用した。

以上の実施例は、インジウムに加えて、錫、カ
ドミウム、亜鉛を使用している。ただ、この発明
のインジウムに添加する金属を前記の実施例に示
すものに特定するものではない。インジウムには、
前記の実施例の金属に代わって、あるいは、これ
等の金属に加えて、アンチモン、タングステン、
チタン、モリブデン等も使用できる。

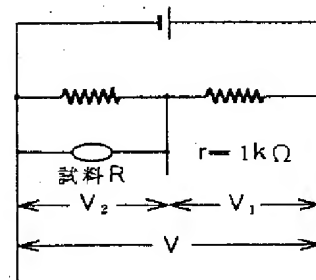
また、この発明の導電性物質が付着される蛍光
体を特定するものでないので、蛍光体には、前記
の実施例に示す以外のものも使用できる。

4. 図面の簡単な説明

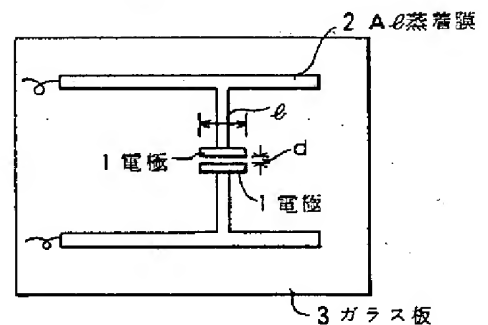
第1図は導電性物質の電気抵抗を測定する回路
図、第2図は電極間に導電性物質を充填する部材
を示す平面図である。

- 1……電極、
2……Aθ蒸着膜、

第 1 図



第 2 図



出願人 日亜化学工業株式会社

代理人 弁理士 豊橋康弘